

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(45) 71

(11)Publication number : 07-258359

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08J 5/02

(21)Application number : 06-053830

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.03.1994

(72)Inventor : OMORI YOSHIMASA
UCHIDA TAKASHI
OKUMURA HIROYA
SHIBATA KOJI

(54) FINE HIGH-MOLECULAR POLYMER PARTICLE AND PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR POLYMER DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-molecular polymer dispersion having a uniform particle diameter distribution and a high heat resistance by forcing a specific epoxy ester or unsatd. polyester into a surfactant soln. through a microporous film to emulsify the epoxy ester or unsatd. polyester and then polymerizing it.

CONSTITUTION: A high-molecular polymer dispersion having a uniform particle diameter distribution and a high heat resistance is obtd. by forcing 100 pts. mixture comprising 0-90 pts. monomer having at least one carbon-carbon double bond and a mol.wt. lower than 250 and 10-100 pts. epoxy ester obtd. from an epoxy resin having at least two carbon-carbon double bonds and a mol.wt. of 260-10,000 and an unsatd. monobasic acid or 10-100 pts. unsatd. polyester into 30-10,000 pts. aq. surfactant soln. with a concn. of 0.01-10wt.% through a microporous film having a uniform micropore size and then subjecting the resultant emulsion to polymn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

71

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258359

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 290/06 | M R P | | | |
| C 0 8 J 5/02 | C E Z | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-53830 | (71) 出願人 | 000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)3月24日 | (72) 発明者 | 大森 良真 神奈川県藤沢市村岡東4丁目24番4号 武田薬品高谷荘A棟304号 |
| | | (72) 発明者 | 内田 隆 神奈川県藤沢市村岡東2丁目26番1号 |
| | | (72) 発明者 | 奥村 浩也 神奈川県藤沢市村岡東2丁目26番1号 |
| | | (72) 発明者 | 柴田 孝司 神奈川県鎌倉市梶原2丁目27番1号 武田薬品第一鎌倉荘401号 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 小松 秀岳 (外3名) |

(54) 【発明の名称】 高分子重合体微粒子、高分子重合体分散液の製造法

(57) 【要約】

【目的】 粒径分布がシャープで、高耐熱性の高分子重合体微粒子、その水性分散液を提供する。

【構成】 炭素-炭素2重結合を2ヶ以上有するMW 250~10000のエポキシエステル又は不飽和ポリエステル(と重合性モノマー)100部をマイクロ多孔質膜を通して界面活性剤溶液30~10000部に圧入して乳化、重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 一分子内に少なくとも1ヶの炭素-炭素2重結合を有する分子量250未満のモノマー0～90部、B) 一分子内に2ヶ以上の炭素-炭素2重結合を有する分子量250以上10000以下のエポキシ樹脂と不飽和基含有一塩基酸とのエポキシエステル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂10～100部をA) + B) 合わせて100部とし、これを均一な細孔径のマイクロ多孔質膜を通して界面活性剤濃度が0.01～10重量%の水溶液30～10000部に圧入させることにより得られた乳化液を、重合して得られることを特徴とする均一な粒径分布を有し、かつ高耐熱性を有する高分子重合体分散液の製造法。

【請求項2】 B) のエポキシエステル樹脂形成成分の不飽和基含有一塩基酸が(メタ)アクリル酸であることを特徴とする請求項1記載の高分子重合体分散液の製造法。

【請求項3】 ミクロ多孔質膜への圧入時の圧力が乳化開始時の圧力(臨界圧)の1.0～10倍であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の高分子重合体分散液の製造法。

【請求項4】 粒径(重量平均)が0.03～100 μ mである請求項1～3のいずれかに記載の重合体分散液の製造法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の製造法により得られた高分子重合体分散液をさらに乾燥することを特徴とする高分子重合体微粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプラスチックフィルムの滑り性向上剤、クロマトグラフィー用担体、液晶表示パネルスプレー、顕微鏡検査用標準試料、臨床検査薬などとして有用な、高度に架橋された耐溶剤性、耐熱性に優れ、しかも粒子径分布が狭い重合体微粒子、その微粒子水性媒体に分散してなる高分子重合体分散液の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明に関する従来の技術を述べるに先立ち、本発明の技術的な背景について説明する。

【0003】ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムあるいはそれを基材とする磁気テープなどにおいては、摩擦係数を減少させて安定した走行性と耐摩耗性を得るため、その表面に微小な凹凸を付与して滑り性を良くすることが行われている。この凹凸の形成は、通常、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、クレーなどの無機フィラーをポリエステルなどのプラスチックに内添することによっている。これらの無機フィラーは、耐熱性に優れているので、たとえば、250～350℃程度の高温となるポリエステルの合成工程中にも添加できる点では有利である。しかし、他方これら無機フィラーは、

ポリエステルなどのプラスチックとは比重差が大きいことから均一分散性に難があり、しかもプラスチックとの親和性が悪いためにフィルムやテープの加工あるいは高速巻き取り中にその表面からフィラーが脱落し、製品性能上トラブルを生じることがある。

【0004】こうしたことから、プラスチックとの親和性に優れ、またプラスチックとの比重差も小さい有機系のフィラーを利用することが考えられる。しかし、この有機フィラーには前記のように250～350℃の耐熱性が要求される他、粒子径が均一であること、耐溶剤性、さらには透明性に優れていることも要求される。

【0005】ところで、ビニル系重合体は従来より乳化重合、懸濁重合により製造されており、特にシード重合法を用いた乳化重合では粒子径が極めて均一なエマルジョンを造ることができる。シード重合はエマルジョン重合、分散重合法等の他の方法により得られた粒子をシード粒子とし、これに重合開始剤を加え、モノマーと界面活性剤を重合の進行とともに新しい粒子ができないように徐々に加え、粒子を成長させる方法である。シード重合法によれば適当なるシード粒子を選択することにより、シャープな粒径分布を持った粒子を得ることができ、また粒径はシード粒子と重合性単量体との膨潤率にて制御可能である。

【0006】しかし、これらの乳化重合に用いられる重合性モノマーの分子量はいずれも250未満であり、得られた重合体も耐熱性、あるいは耐溶剤性には劣るものである。一方、耐熱性の点から分子量250以上10000以下の多官能ビニルオリゴマーの使用が好ましいが、これらのオリゴマーにおいては、その化合物のミセル内への物質移動が円滑に行われず、簡単に水相部と油相部に分離してしまい安定した乳化重合液は得られない。

【0007】また懸濁重合においては、重合により均一な粒径分布を持った微細な重合体微粒子を得ることは技術的に難しい。この理由は本質的に均一な粒子の製造が難しいことに加え、重合中にも粒子の合が生じるためである。

【0008】このため懸濁重合においては、粒子の合を防止し、重合を安定化させるために懸濁安定剤を使用する。懸濁安定剤としては、一般に、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の難溶性無機化合物塩類、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性高分子が用いられる。

【0009】実際にこれら懸濁安定剤を使用した場合においても、懸濁重合により得られる粒子の粒径範囲はおおよそ数十 μ m以上であり、また粒径分布もブロードなものとなるため、重合後に分級等の操作が必要となり、有効な方法と言えない。

【0010】また、より強力な剪断力を有する各種の乳化機を用いて乳化し、粒径分布の非常にシャープな乳化

液を得ることも検討されている。

【0011】そのひとつとして例えば、ホモキサーによる乳化がある。しかしこの方法では均一で安定な乳化液を作るだけの十分な剪断力が得られず、分離しやすい等の欠点が生じる。そのために、ホモキサーより更に強力な機械的乳化力を持つ機種、例えばコロイドミル、各種ホモジナイザー等を用いての乳化が検討されている。

【0012】コロイドミル（マントンゴーリン社）の場合、スリットが強力なスプリングで押さえつけられており、その隙間を高压により注入された予備乳化液が通過することによって得られる剪断力で微粒子化する構造となっている。しかし予備乳化液の注入に於いては、脈動を打ちながら行われるためスリット間隔が一定せず、そのため均一な粒径分布を持つ乳化液が得られないという欠点が発生する。繰り返してスリットを通して乳化液を均一にする必要があり、量産には不向きである。ホモジナイザーの場合、高速回転する円盤と微細なスリットから形成されており、ある程度の微小な粒子が得られるものの、その円盤の回転速度とスリット間隔には限界があるため、安定で均一な微粒子を得るまでには至らなかった。

【0013】さらに、多孔質膜を利用して均一な重合体微粒子を得る試みもなされている。たとえば、特開平4-359901号公報には、マイクロ多孔質体を通して分散媒中にモノマーを圧入してモノマー懸濁液を得て、これを重合する方法が開示されており、この方法によれば均一な粒径のポリマー粒子が得られるとしている。また、特開平6-1854号公報には、分子量5000以下の有機化合物Aと重合性モノマーを含む油相液を多孔質膜を通して水相液中に押出してエマルジョンを得てこれを重合することにより均一粒径の重合体粒子が得られるとしている。そして有機化合物Aとしてはスチレンのオリゴマーも挙げられている。

【0014】しかしながら、これら多孔質膜を利用する提案には無機微粒子並みの250～350℃の高温にも耐える高耐熱性の重合体粒子を得ることについては全く何も開示されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした実情の下に、粒径分布がシャープで耐熱性、耐溶剤性、透明性に優れた高分子重合体微粒子、それを水性分散媒体に分散してなる高分子重合体分散液の製造法を提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上述したごとく、本発明が解決しようとする課題に焦点を合わせて鋭意研究を重ねた結果、特定の乳化手段を用いて通常の乳化重合では得られない2ヶ以上の炭素-炭素2重結合を有する分子量250以上10000以下のエ

ポキシエステル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂を乳化し、粒径分布の非常にシャープな乳化液を得ることができ、それを重合することにより高耐熱性の重合体微粒子（分散液）を製造し得ることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち本発明はA）一分子内に少なくとも1ヶの炭素-炭素2重結合を有する分子量250未満のモノマー0～90部、B）一分子内に2ヶ以上の炭素-炭素2重結合を有する分子量250以上10000以下のエポキシ樹脂と不飽和基含有一塩基酸とのエポキシエステル樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂10～100部をA）+B）合わせて100部とし、これを均一な細孔径のマイクロ多孔質膜を通して界面活性剤濃度が0.01～10重量%の水溶液30～10000部に圧入させることにより得られた乳化液を、重合して得られることを特徴とする均一な粒径分布を有し、かつ高耐熱性を有する高分子重合体分散液の製造法に関する。

【0018】本発明において微粒子乳化するために好適なマイクロ多孔質膜を備えた乳化装置の一例について説明する。図1はその概念図である。乳化装置はマイクロ多孔質膜を有するモジュール1、分散相であるオリゴマー

（モノマー含有）の貯蔵槽3、連続相となる界面活性剤を溶解させた水の貯蔵槽4から成り立っている。乳化はモジュール1内で行われる。つまりポンプ5により連続相である界面活性剤含有の水を循環させ、ガスポンプ2により分散相のオリゴマー（モノマー含有）をモジュール1内に圧入することによって乳化が行われる。なお、図1中2はアキュムレーター、6は圧力調整弁、7は圧力計、8は安全弁、9は弁、10は圧力計、11は弁である。

【0019】さらにモジュール1の断面を図2に示す。このモジュールはパイプa、パイプb（マイクロ多孔質膜）から成っており、パイプaには分散相供給口cが取り付けられている。dはパイプbを固定、かつ分散相の液洩れ防止のために付けられたリングである。パイプbは厚さ0.3～2mmに形成されたマイクロ多孔質膜である。この多孔質膜は細孔径0.01～50μmの非常に均一な貫通孔を多数所有する様に設計されている。パイプの素材としては、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系多孔質ガラス、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-MgO系多孔質ガラス（シラスポーラスガラス：SPG）等ガラス系の多孔質膜、あるいはアルミナ、ジルコニア、マグネシア等のセラミックス系の多孔質膜である。

【0020】乳化の原理について図3をもとに説明する。Aは分散相であるオリゴマー（モノマー含有）、Iは連続相である界面活性剤含有の水、Eは多孔質膜で、図の矢印の方向に流れている。分散相に圧力をかけることにより、多孔質膜の貫通孔を通過し、連続相中に液滴となって押し出され乳化が開始される。この場合、圧

入に必要とする圧力は、乳化開始時の圧力（臨界圧）の1.0～10倍、好ましくは1.0～3倍を用いることができる。

【0021】本発明で使用される一分子内に少なくとも1ヶの炭素-炭素2重結合を有する分子量250未満のモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル等の不飽和脂肪酸エステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の含窒素単量体；塩化ビニル、プロペン、ブテン等の脂肪族ビニル；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、p-t-ブチルスチレン等の芳香族ビニル；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ペンタジエン等のジエン化合物等を挙げることができる。これらは単独にあるいは混合して使用することもできる。

【0022】本発明に用いられる一分子内に2ヶ以上の炭素-炭素2重結合を有する分子量250以上1000以下のエポキシエステルは下記のエポキシ樹脂と不飽和基含有一塩基酸の付加物であり、すでに公知の製造方法で得ることができる。

【0023】前記不飽和基含有一塩基酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、あるいはアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ジシクロペンタジエン等の各マレイン酸エステル等を挙げることができる。これらは単独にあるいは混合して使用することもできる。

【0024】前記エポキシ樹脂としては、エピコート828、834、1001、1002（油化シェルエポキシ製）等、エポトートYD128、YD134、YD011（東都化成製）等のビスフェノールA型、YDF170、YDF180（東都化成製）等のビスフェノールF型、YDPN638（東都化成製）等のフェノールノボラック型、YDCN701、YDCN702（東都化成製）等のクレゾールノボラック型等が挙げられる。エポキシ樹脂は、上記に挙げたような芳香族系がより好ましい。

【0025】本発明で用いられる一分子内に2ヶ以上炭素-炭素2重結合を有する分子量250以上1000以下の不飽和ポリエステルは下記に示す α 、 β -オレフィン系不飽和ジカルボン酸と2価のグリコールとの

縮合物であり、従来から汎用されているものである。該ポリエステル樹脂の合成には、これら2成分の他に飽和ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸あるいはカルボン酸と反応するジシクロペンタジエンなども併用することができる。

【0026】前記 α 、 β -不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらジカルボン酸の無水物等が挙げられる。これら α 、 β -オレフィン系不飽和ジカルボン酸と併用されるジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルコン酸、フタル酸無水物、o-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸等が挙げられる。2価のグリコールとしては、アルカンジオール、オキサアルカンジオール、ビスフェノールAにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加したジオール等が用いられる。これに加えてモノオールや3価のトリオールを用いても良い。アルカンジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール等が挙げられる。オキサアルカンジオールとしては、ジオキシエチレングリコール、トリオキシエチレングリコール等が挙げられる。これらグリコールと併用される1価あるいは3価のアルコールとしては、オクチルアルコール、オレイルアルコール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0027】本発明で用いられる不飽和ポリエステルの合成は一般に加熱下で実施され、副生する水を除去しながら反応を進める。本発明では通常平均分子量が250～10000、酸価が0～250の不飽和ポリエステルを用いる。

【0028】本発明に用いられる界面活性剤としては、ラウリン酸ナトリウム（カリウム等；以下同様）、オレイン酸ナトリウム等に代表される脂肪酸塩、アルカンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ジアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩、アルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられ、これらを単独である

いは混合して使用することもできる。

【0029】これらの界面活性剤は、水100重量部に対して0.01～10重量部であり、一部をオリゴマー相（モノマー含有）に用いることもできる。

【0030】本発明の乳化機を用いて得られた乳化液の重合の際に使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル等の有機過酸化化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸塩等の無機過酸化化物、前記無機過酸化化物と亜硫酸塩、メタ亜硫酸塩、ヒドロ亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の還元剤と鉄塩等の金属塩とのレドックス系開始剤等が挙げられる。

【0031】本発明における乳化重合方法自体は、特に制限されるものではなく、公知の方法が採用される。

【0032】上記のようにして得られた高分子重合体分散液は、乾燥し粉体として用いることができる。乾燥方法としてはスプレードライヤーに代表されるような噴霧乾燥法、ドラムドライヤーに代表されるような加熱された回転ドラムに付着させて乾燥する方法、または凍結乾燥法等を用いることができる。こうして得られた粉体は、粒径（重量平均）が0.03～100 μ m、Dw/Dn=1.01～1.50（Dw：重量平均、Dn：数平均）の粒径分布がシャープな高分子重合体微粒子からなる。

【0033】本発明により得られる重合体微粒子は、水分散安定性がよく非常に耐熱性に優れ、また耐溶剤性、透明性にもすぐれた微粒子である。とくに耐熱性については熱天秤10%重量減温度（TGA）で少なくとも250℃以上、好ましくは300℃以上、さらに好ましくは330℃を有する。

【0034】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中「部」は特に断わりのない限り重量部を示す。

【0035】製造例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エポトートYD128<エポキシ当量197>（東都化成製）〕394部をコルベンに仕込み125℃にして溶解した。その後メチルハイドロキノン0.6部、ジメチルベンジルアミン1.2部を加え、少量の空気を吹き込みながら、メタクリル酸172部を仕込み、酸価が1以下になるまで反応させ、平均分子量566のエポキシエステルを得た。その後スチレンモノマーを427部添加、よく攪拌し不揮発分57%、粘度100cpsの樹脂Aを得た。

【0036】製造例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エポトートYD011<エポキシ当量469>（東都化成製）〕938部をコルベンに仕込み125℃にして溶解した。メチルハイ

ドロキノン1.2部、ジメチルベンジルアミン2.2部、メタクリル酸172部を製造例1と同様に仕込み反応させ、平均分子量1110のエポキシエステルを得た。スチレンモノマー1110部を添加後よく攪拌し、不揮発分50%、粘度200cpsの樹脂Bを得た。

【0037】実施例1

上記樹脂A110部を図1の分散相貯蔵槽3に、ペレックスSS-L（花王製）3部を溶解させた脱イオン水100部を連続相貯蔵槽4に仕込み、ポンプ5にて連続相を0.5m/sの速度で循環させながら、樹脂Aをモジュール1に3.0kgf/cm²で圧入した。モジュール1内の多孔質ガラスは細孔径0.2 μ mのSPGパイプ（100mm ϕ ×230mmのミニキット：伊勢化学工業社製）を使用した。分散相100部が全てモジュール1内に圧入された時点で乳化を完了し、微粒子乳化液を得た。その乳化液100部をコルベンに仕込み、窒素気流下70℃に設定し過硫酸カリウム0.12部を添加して2時間重合した後冷却し、固形分50%の高分子重合体分散液を得た。

【0038】実施例2

上記樹脂Bを用い、実施例1と同様の操作を行い、固形分50%の高分子重合体分散液を得た。

【0039】実施例3

マレイン酸、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドを付加したジオールを用いて既知の製造方法で合成された不飽和ポリエステル100部に対しスチレン100部を添加したプロミネート350（武田薬品工業製）（樹脂Cとする）<平均分子量6400、粘度450cps>を使用し、細孔径0.5 μ mのSPGを用いて実施例1と同様の操作を行い、固形分50%の高分子重合体分散液を得た。

【0040】実施例4

上記実施例1～3で得た高分子重合体分散液をスプレードライヤーL8型（大川原化工機社製）を用いて乾燥し、粉体微粒子を得た。また、実施例1の粉体微粒子を有機溶剤（酢酸エチル、トルエン、THF）に分散し、24時間後の粒子径を測定した結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

| 分散媒 | 実施例1の粉体微粒子 | |
|-------|------------|-----------|
| | 粒径 (nm) | S.D. (nm) |
| 水 | 650 | 60 |
| 酢酸エチル | 655 | 61 |
| トルエン | 652 | 65 |
| THF | 655 | 63 |

【0042】比較例1

上記樹脂A100部、脱イオン水100部、ペレックスSS-L3部をTKホモミキサー（特殊機化製）にて6

000rpmで10分間攪拌して乳化させた。この場合乳化不十分のため粒径にばらつきが見られた。得られた乳化液を実施例1と同様にして重合を試みたが粒子同士の凝集がかなり多くみられ、均一の重合体分散液は得られなかった。

【0043】比較例2（シード重合法）

脱イオン水100部、ペレックスSS-L0.03部、メタクリル酸メチル3部をコルペンに仕込み、攪拌しながら70℃にした。過硫酸カリウム0.05部を添加し

10分攪拌した。次に上記樹脂A100部、ペレックスSS-L1部、過硫酸カリウム0.5部をあらかじめTKホモミキサーを用いて予備乳化させ、この乳化液を徐々にコルペン中に滴下した。重合開始の時間経過と共にコルペン中に凝集物が発生し、均一の重合体分散液は得られなかった。

【0044】表2に実施例、比較例の結果を記す。

【0045】

【表2】

| | 樹脂 | 1) 乳化剤 | 2) 乳化液安定性 | 3) 重合安定性 | 4) 重合体粒径(nm) | 5) S.D.(nm) | D_w/D_n | 6) 耐熱性(℃) |
|------|----|-----------|--------------|-------------|-----------------|----------------|-----------|--------------|
| 実施例1 | A | SPG | 1ヶ月< | ○ | 650 | 60 | 1.02 | 375 |
| 実施例2 | B | ↑ | ↑ | ○ | 700 | 88 | 1.04 | 390 |
| 実施例3 | C | ↑ | ↑ | ○ | 1800 | 170 | 1.02 | 350 |
| 比較例1 | A | SP | — | × | — | — | — | — |
| 比較例2 | A | HM | 1日 | × | — | — | — | — |

1) SPG：シラスポーラスガラス乳化法+懸濁重合法

SP：シード重合法

HM：TKホモミキサー乳化法+懸濁重合法

2) 分離が見られるまでの日数（室温）

3) 重合時における凝集の発生：○なし、×発生

4) 重量平均粒子径（測定装置：大塚電子LPA3000/3100）

5) 粒子径の標準偏差

6) 熱天秤10%重量減温度（測定条件：N₂気流下、昇温速度10℃/min）

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば耐溶剤性、耐熱性、透明性に優れた粒子径分布のシャープな重合体微粒子及びその分散液を得ることができ、これらを利用することにより、たとえばポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムやそれを基材とする磁気テープ等のフィルムに対して、無機フィラーと同様に高温下のその重合段階において添加でき、しかもプラスチックフィルムとの比重差も小さく、親和性にも優れているので、フィルムの取扱い中に粒子が脱落してトラブル

を起こすこともない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する乳化装置の概念説明図。

【図2】同上乳化装置のモジュールの概念断面図。

【図3】乳化方法の原理の説明図。

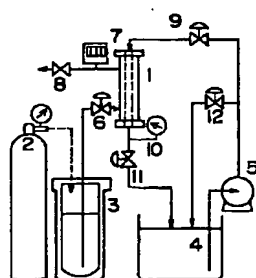
【符号の説明】

1 多孔質膜モジュール

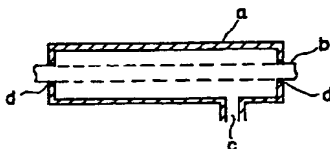
3 オリゴマー（分散相）の貯蔵槽

4 界面活性剤を溶解させた水（連続相）の貯蔵槽

【図1】



【図2】



【図3】

